

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-315481

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/02

H01M 2/18

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-014869

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.01.2000

(72)Inventor : TAKAMI NORIO  
HASEBE HIROYUKI  
OSAKI TAKAHISA  
KANDA MOTOI

(30)Priority

Priority number : 11014039  
11053576Priority date : 22.01.1999  
02.03.1999

Priority country : JP

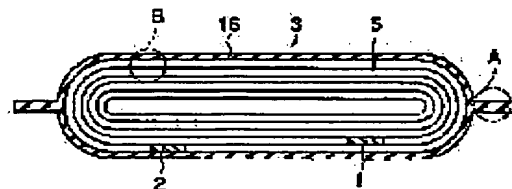
JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having improved safety.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is constituted of a nonaqueous electrolyte held by the separator and an electrode group 5 provided with a positive electrode, a negative electrode and a porous separator disposed between the positive and negative electrodes having a property that the pores are closed by heating and; and a sheet in which at least a part of the inner surface is formed of a thermoplastic, resin layer. The battery also has an exterior material 3 for housing the electrode group 5 and heat-sealing the thermoplastic resin layers to seal the electrode group 5. The positive electrode, the negative electrode and the porous separator are integrally combined. The thermoplastic resin layer has a melting point higher than the pore close starting temperature of the separator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-315481

(P2000-315481A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-リ-ト* (参考)
H 0 1 M 2/02		H 0 1 M 2/02	K 5 H 0 1 1
2/18		2/18	Z 5 H 0 2 1
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-14869(P2000-14869)

(22) 出願日 平成12年1月24日 (2000. 1. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-14039

(32) 優先日 平成11年1月22日 (1999. 1. 22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-53576

(32) 優先日 平成11年3月2日 (1999. 3. 2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 長谷部 裕之

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

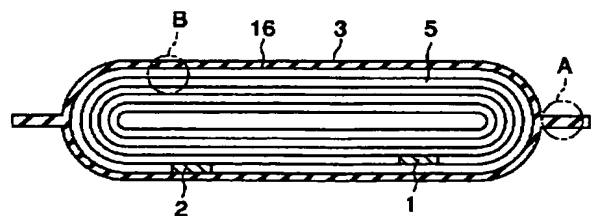
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性が向上された非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

【解決手段】 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、加熱により孔が閉塞する性質を有する多孔質セパレータとを備える電極群5；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材3；を具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されており、前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、加熱により孔が閉塞する性質を有する多孔質セパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備し、

前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されており、

前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記孔閉塞開始温度は 100～150℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記セパレータの材料は、ポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも 1 種類であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記セパレータの空気透過率は、600 秒/100 cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記熱可塑性樹脂層の融点は、120℃以上であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、ポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも 1 種類からなり、空気透過率が 600 秒/100 cm<sup>3</sup>以下で、厚さが 5～30 μm の多孔質シートからなるセパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備し、

前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されており、

前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 8】 前記熱可塑性樹脂層の融点は、120℃以上であることを特徴とする請求項 7 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】 前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンであることを特徴とする請求項 7 記載の非水電解質二次電

池。

【請求項 10】 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、ポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも 1 種類から形成された多孔質シートからなるセパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部がポリオレフィン層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記ポリオレフィン層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備し、

前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されており、

前記ポリオレフィン層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 11】 前記セパレータの空気透過率は、600 秒/100 cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求項 10 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 12】 前記ポリオレフィン層の融点は、120℃以上であることを特徴とする請求項 10 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 13】 前記非水電解質は、液状非水電解質、ゲル状非水電解質及び固体非水電解質から選ばれる少なくとも 1 種類からなることを特徴とする請求項 1, 7, 10 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

【請求項 14】 前記非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含み、前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンを非水溶媒全体の 40 体積%以上、95 体積%以下含有することを特徴とする請求項 1, 7, 10 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

【請求項 15】 前記正極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されていることを特徴とする請求項 1, 7, 10 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

【請求項 16】 前記正極及び前記負極は結着剤を含んでおり、前記正極、前記負極及び前記セパレータは、前記結着剤を熱硬化させることにより一体化されていることを特徴とする請求項 1, 7, 10 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解質二次電池として、リチウムイオン二次電池が商

10

20

30

40

50

品化されている。この電池は、正極にリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解質、セパレータに多孔質膜、外装材に円筒形あるいは角形の金属缶が用いられている。

【0003】ところで、携帯機器の薄型化に伴って非水電解質二次電池の薄型化及び軽量化が要望されている。前述したリチウムイオン二次電池の厚さを4mm以下にするには、金属缶の厚さを薄くする必要がある。

【0004】しかしながら、金属缶の厚さを薄くすると、金属缶を成形すること自体が大変に難しくなる。このため、外装材として金属缶を備え、かつ厚さが4mm以下のリチウムイオン二次電池の実用化はほとんど困難であった。

【0005】一方、米国特許公報5,437,692号には、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたゲル状のポリマー電解質層とからなる電極群が電池収納部材内に密封されているリチウムイオン二次電池が開示されている。これら米国特許公報に記載の発明の目的は、リチウムイオンの移動度を高くすることによりサイクル寿命を向上させることにある。また、電池収納部材についての詳細な説明が全くなされていない。

【0006】しかしながら、このゲル状ポリマー電解質層を備えた二次電池は、内部短絡、過充電、あるいは130℃以上の高温放置などにより異常な発熱もしくは昇温を生じると、ポリマー電解質層の粘性が低下し、正極と負極が接する、つまり内部短絡を生じ、破裂に至るといった危険性を有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安全性が向上された非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、加熱により孔が閉塞する性質を有する多孔質セパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されており、前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有する非水電解質二次電池が提供される。

【0009】本発明によれば、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、ポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも1種類からなり、空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下で、厚さが5～30μmの多孔質シートからなる

セパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されており、前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有する非水電解質二次電池が提供される。

【0010】本発明によれば、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、ポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも1種類から形成された多孔質シートからなるセパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部がポリオレフィン層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記ポリオレフィン層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されており、前記ポリオレフィン層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有する非水電解質二次電池が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、加熱により孔が閉塞する性質を有する多孔質セパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備する。前記外装材は、内面の少なくとも一部を形成する熱可塑性樹脂層を含む多層シートか、もしくは熱可塑性樹脂製のシートを用いることができる。

【0012】前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されている。また、前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有する。

【0013】この二次電池の2種類の具体例（以下、第1の非水電解質二次電池および第2の非水電解質二次電池と称す）を説明する。

【0014】＜第1の非水電解質二次電池＞この第1の非水電解質二次電池においては、前記正極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこれらの境界の少なくとも一部に存在する接着性を有する高分子により一体化されている。特に、前記正極及び前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、前記負極及び前記セパレータがこ

これらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていることが望ましい。

#### 【0015】1) 正極

この正極は、活物質、導電剤及び結着剤を含む正極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0016】前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、 $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ ）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0017】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0018】前記結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0019】前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0020】前記正極層の厚さは、10～150 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。ここで、正極層の厚さとは、セパレータと対向する正極層表面と集電体と接する正極層表面との距離を意味する。例えば、図1に示すように、集電体Sの両面に正極層Pが担持されている場合、セパレータと対向する正極層表面P<sub>1</sub>と集電体と接する正極層表面P<sub>2</sub>との距離が正極層の厚さTである。従って、正極層の厚さを10～150 $\mu\text{m}$ にする場合、集電体の両面に正極層が担持されている正極では正極層の合計厚さが20～300 $\mu\text{m}$ の範囲となる。正極層の厚さを10～150 $\mu\text{m}$ の範囲内にすることによって、大電流放電特性及びサイクル寿命を向上することができる。正極層の厚さは、30～100 $\mu\text{m}$ の範囲内にすることがより好ましい。この範囲にすることによって、大電流放電特性及びサイクル寿命を大幅に向上することができる。

【0021】前記正極層の厚さは、以下に説明する方法で測定される。まず、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより正極の厚さを測定する。但し、

測定しようとしている正極が、集電体の両面に正極層が担持された構造を有する場合には、片方の正極層を除去してから正極の厚さを測定する。次いで、集電体から正極層を除去し、集電体の厚さを測定する。集電体の厚さは、互いに1cm以上離れて存在する10点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより求められる。前記正極の厚さと前記集電体の厚さの差を、求める正極層の厚さとする。

【0022】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは、5～20 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、正極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

#### 【0023】2) 負極

この負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物及び結着剤を含む負極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0024】前記炭素質物としては、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が容量や充放電サイクル特性が高くなり好ましい）に500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げることができる。中でも、前記熱処理の温度を2000℃以上にすることにより得られ、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が0.340nm以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解質二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向上することができる。前記面間隔 $d_{002}$ は、0.336nm以下であることが更に好ましい。

【0025】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等を用いることができる。

【0026】前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。特に、前記炭素質物は負極を作製した状態で片面で10～70 $\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲にすることが好ましい。また、充填密度は、1.20～1.50 $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にすることが好ましい。

【0027】前記負極層の厚さは、10～150 $\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。ここで、負極層の厚さとは、セパレータと対向する負極層表面と集電体と接する

負極層表面との距離を意味する。なお、負極層の厚さを  $10 \sim 150 \mu\text{m}$  にする場合、集電体の両面に負極層が担持されている負極では、負極層の合計厚さが  $20 \sim 300 \mu\text{m}$  の範囲となる。負極層の厚さを  $10 \sim 150 \mu\text{m}$  の範囲内にすることによって、大電流放電特性及びサイクル寿命を向上することができる。負極層の厚さは、 $30 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲内にすることがより好ましい。この範囲にすることによって、大電流放電特性及びサイクル寿命を大幅に向上することができる。

【0028】前記負極層の厚さは、以下に説明する方法で測定される。まず、互いに  $1 \text{ cm}$  以上離れて存在する 10 点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより負極の厚さを測定する。但し、測定しようとしている負極が、集電体の両面に負極層が担持された構造を有する場合には、片方の負極層を除去してから負極の厚さを測定する。次いで、集電体から負極層を除去し、集電体の厚さを測定する。集電体の厚さは、互いに  $1 \text{ cm}$  以上離れて存在する 10 点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、その平均値を算出することにより求められる。前記負極の厚さと前記集電体の厚さの差を、求める負極層の厚さとする。

【0029】前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にすることが好ましい。この範囲内であると、負極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

【0030】前記負極層は、前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素物質を含むものの他に、金属酸化物、金属硫化物、もしくは金属窒化物を含むものか、あるいはリチウム金属またはリチウム合金からなるものを用いることができる。

【0031】前記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等を挙げることができる。

【0032】前記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物等を挙げることができる。

【0033】前記金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。

【0034】前記リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。

【0035】3) セパレータ

このセパレータは、加熱により孔が閉塞する性質を有する多孔質シートからなる。

【0036】前記外装材の前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有する。ここで、前記セパレータの孔閉塞開始温度は、非水

電解質二次電池を分解して電極群を取り出し、この電極群を分解してセパレータを取り出し、このセパレータを有機溶剤で洗浄することにより非水電解質等の付着物を除去し、セパレータが熱収縮しないように  $60^\circ\text{C}$  で乾燥させてから測定される。なお、セパレータの乾燥は、常圧もしくは減圧雰囲気において行うことができる。

【0037】前記セパレータの孔閉塞開始温度は、以下に説明する方法で測定される。ニッケル板からなる 2 枚の電極でセパレータを挟むことにより得られる試験セルを、二次電池に含まれる非水電解質と同様な組成を有する非水溶液に浸漬した後、デシケータ中で  $1 \sim 15$  分間真空空浸を前記非水溶液が揮発しないように行う。なお、前記電極の大きさを  $10 \times 15 \text{ mm}$  にし、かつ前記セパレータの大きさを  $20 \times 25 \text{ mm}$  にする。その後、 $100^\circ\text{C}$  で 10 分間放置した後、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温させながらセル温度及び交流周波数  $1 \text{ KHz}$  でのセル抵抗値を測定する。測定結果の一例を図 2 に示す。図 2 の横軸はセルの温度で、縦軸がセルの抵抗値である。図 2 に示すように、セル抵抗値が急激に上昇し始める温度  $P$  が、前記セパレータの孔閉塞開始温度である。

【0038】本発明に係る非水電解質二次電池においては、前記外装材の前記熱可塑性樹脂層の融点は、前記セパレータが電極群に組み込まれる前、つまりテンションがかかる前に前述した方法で測定した孔閉塞開始温度並びに前記電極群中の前記セパレータの孔が閉塞し始める温度に比べて高くなっている。すなわち、本発明に係る非水電解質二次電池においては、電極群に組み込まれる前のセパレータ、電極群中のセパレータ及び二次電池を分解して取り出したセパレータ、いずれの状態のセパレータについても、セパレータの孔が閉塞し始める温度に比べて外装材の熱可塑性樹脂層の融点が高いという関係が成立している。

【0039】前記セパレータの孔閉塞開始温度は、 $100^\circ\text{C}$  以上、 $150^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。孔閉塞開始温度を  $100^\circ\text{C}$  未満にすると、二次電池が異常高温（非水電解質二次電池の暴走温度で、 $140^\circ\text{C}$  付近）に達する危険性のない通常の高温雰囲気（例えば、 $85^\circ\text{C}$  付近）に貯蔵した際に、電池インピーダンスが高くなる恐れがある。一方、孔閉塞開始温度が  $150^\circ\text{C}$  を超えると、二次電池が異常高温に達して破裂や発火を生じる恐れがある。孔閉塞開始温度のより好ましい範囲は、 $105 \sim 140^\circ\text{C}$  である。さらに好ましい範囲は、 $105 \sim 135^\circ\text{C}$  である。但し、前記セパレータの孔閉塞開始温度は、二次電池を前述した方法で分解した後に前述した方法で測定されたものを意味する。

【0040】前記セパレータは、電極群に組み込まれるとテンションがかかるため、孔の大きさが大きくなる。このため、前記セパレータの孔閉塞開始温度並びに前記電極群中のセパレータの孔が閉塞し始める温度は、前記セパレータが電極群に組み込まれる前に前述した方法で

測定した孔閉塞開始温度に比べて高くなる傾向がある。上昇幅は、セパレータの材料、厚さ、空気透過率、熱収縮率あるいは多孔度等の条件によって変動し、最大で10～15℃である。よって、前記セパレータが電極群に組み込まれる前に前述した方法で測定した孔閉塞開始温度を100～140℃の範囲内にすることによって、前記セパレータの孔閉塞開始温度（二次電池分解後）を100～150℃の範囲内にすることができる。また、前記セパレータが電極群に組み込まれる前に前述した方法で測定した孔閉塞開始温度を110～135℃の範囲内にすることによって、前記セパレータの孔閉塞開始温度（二次電池分解後）を115～150℃にすることができる。さらに、前記セパレータが電極群に組み込まれる前に前述した方法で測定した孔閉塞開始温度を105～130℃の範囲内にすることによって、前記セパレータの孔閉塞開始温度（二次電池分解後）を120～140℃にすることができる。

【0041】前記多孔質シートとしては、例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができる。前記多孔質シートは、例えば、ポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）から選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。中でも、ポリエチレンあるいはポリプロピレンを含む多孔質フィルムが好ましい。特に、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0042】前記セパレータの厚さは、5～30μmの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。厚さを5μm未満にすると、セパレータの孔が閉塞した後の電池抵抗を十分に高くすることが困難になる恐れがある。このため、電池機能を停止するまでに時間がかかり、異常高温に達して破裂や、発火を招く恐れがある。セパレータの厚さが厚くなるほど、孔閉塞後の電池抵抗が高くなるため、電池機能を速やかに停止させることができる。しかしながら、厚さが30μmを越えると、二次電池の重量エネルギー密度ならびに体積エネルギー密度が低くなる恐れがある。厚さの上限値は、25μmにすることがより好ましく、また、下限値は10μmにすることがより好ましい。

【0043】前記セパレータは、空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。空気透過率は、100cm<sup>3</sup>の空気がセパレータを透過するのに要した時間（秒）を意味する。空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>を越えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、100秒/100cm<sup>3</sup>にすることが好ましい。空気透過率を100秒/100cm<sup>3</sup>未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなく

なる恐れがあると共に、孔閉塞開始温度が高くなる可能性がある。空気透過率の上限値は500秒/100cm<sup>3</sup>にすることがより好ましく、更に好ましい上限値は400秒/100cm<sup>3</sup>である。また、下限値は150秒/100cm<sup>3</sup>にすることがより好ましい。

【0044】前記セパレータは、120℃、1時間での熱収縮率を20%以下であることが好ましい。前記熱収縮率が20%を越えると、正負極およびセパレータの接着強度を十分なものにすることが困難になる恐れがある。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0045】前記セパレータは、多孔度が30～60%の範囲であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を30%未満にすると、セパレータにおいて高い電解液保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が60%を越えると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35～50%である。

【0046】前記セパレータとしては、ポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）から選ばれる少なくとも1種類の材料からなり、厚さが5～30μmで、かつ空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下の多孔質シートを用いることが好ましい。このようなセパレータは、内部短絡、過充電、あるいは130℃以上の高温放置などにより異常な発熱もしくは昇温を生じた際に、その孔が速やかに閉塞するため、異常高温に達するのを回避することができ、破裂及び発火を確実に防止することができる。また、このセパレータは、平常の高温雰囲気で使用した際にインピーダンスが上昇するのを抑制することができる。さらに、このセパレータの多孔度を30～60%の範囲にすることが好ましい。セパレータの材料、空気透過率、厚さおよび多孔度を規定することによって、セパレータの孔閉塞開始温度を最適なものにすることができる。

【0047】4) 接着性を有する高分子

この接着性を有する高分子は、前記正極及び前記セパレータの境界の少なくとも一部と、前記負極及び前記セパレータの境界の少なくとも一部に存在する。さらに、前記接着性を有する高分子は、前記正極、負極およびセパレータの内部に保持されていることが好ましい。

【0048】前記接着性を有する高分子は、非水電解質を保持した状態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いと好ましい。具体的には、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアクリレート（PMA）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ塩化ビニル（PVC）、またはポリエチレンオキシド（PEO）等を挙げることができる。前記接着性を有する高分子には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。特に、ポリフッ化ビニリデ



ンが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、非水電解質を保持することができ、非水電解質を含むと一部ゲル化を生じるため、イオン伝導度をより向上することができる。

【0049】前記接着性を有する高分子は、正極、負極、セパレータの空隙内において微細な孔を有する多孔質構造をとることが好ましい。多孔質構造を有する接着性を有する高分子は、非水電解質を保持することができる。

【0050】前記電池に含まれる接着性を有する高分子の総量（後述する接着部に含有されるものを含む）は、電池容量100mAh当たり0.1～6mgにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。接着性を有する高分子の総量を電池容量100mAh当たり0.1mg未満にすると、正極、セパレータ及び負極の密着性を十分に向上させることが困難になる恐れがある。一方、前記総量が電池容量100mAh当たり6mgを越えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。接着性を有する高分子の総量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.2～1mgである。

#### 【0051】5) 非水電解質

非水電解質は、少なくともセパレータに保持される。特に、非水電解質は、電極群全体に分散されていることが好ましい。この非水電解質としては、液状非水電解質、ゲル状非水電解質または固体非水電解質を用いることができる。

#### 【0052】(1) 液状非水電解質

液状非水電解質は、電極群に含浸される。

【0053】この液状非水電解質は、非水溶媒に電解質を溶解させることにより得られる。

【0054】前記非水溶媒としては、リチウム二次電池の溶媒として公知の非水溶媒を用いることができ、特に限定はされないが、プロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）と前記PCやECより低粘度である1種以上の非水溶媒（以下第2の溶媒と称す）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【0055】前記第2溶媒としては、例えば鎖状カーボンが好ましく、中でもジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、アセトニトリル（AN）、酢酸エチル（EA）、トルエン、キシレンまたは、酢酸メチル（MA）などが挙げられる。これらの第2の溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、前記第2種の溶媒はドナー数が16.5以下であることがより好まし

い。

【0056】前記第2溶媒の粘度は、25℃において28mp以下であることが好ましい。前記混合溶媒中の前記エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配合量は、体積比率で10～80%であることが好ましい。より好ましい前記エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配合量は体積比率で20～75%である。

【0057】前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、ホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] などのリチウム塩が挙げられる。中でも $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ を用いるのが好ましい。

【0058】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/1とすることが望ましい。

【0059】特に好ましい液状非水電解質は、γ-ブチロラクトン（BL）を含む混合非水溶媒に電解質（例えば、リチウム塩）を溶解したもので、かつBLの組成比率が混合非水溶媒全体の40体積%以上、95体積%以下のものである。前記混合非水溶媒では、BLの組成比率を最も多くすることが好ましい。比率が40体積%未満であると、高温時にガスが発生し易くなる。また、混合非水溶媒がBL及び環状カーボネートを含むものである場合、環状カーボネートの比率が相対的に高くなるため、溶媒粘度が著しく高くなる恐れがある。溶媒粘度が上昇すると、液状非水電解質の導電率及び浸透性が低下するため、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び-20℃付近の低温環境下での放電特性が低下する。一方、比率が95体積%を越えると、負極とBLとの反応が生じやすくなるため、充放電サイクル特性が低下する恐れがある。すなわち、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）とBLとが反応して液状非水電解質の還元分解が生じると、負極の表面に充放電反応を阻害する被膜が形成される。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。より好ましい範囲は、60体積%以上、90体積%以下である。この範囲にすることによって、高温貯蔵時のガス発生を抑制する効果をより高くすることができると共に、-20℃付近の低温環境下での放電容量をより向上することができる。更に好ましい範囲は75体積%以上、90体積%以下である。

【0060】BLと混合される溶媒としては、環状カーボネートが負極の充放電効率を高める点で望ましい。

【0061】前記環状カーボネートとしては、プロピレ

ンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート (VC)、トリフロロプロピレンカーボネート (TFPC) 等が望ましい。特に、BLと混合される溶媒としてECを用いると、充放電サイクル特性と大電流放電特性を大幅に向上することができる。また、BLと混合する他の溶媒としては、PC、VC、TFPC、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 及び芳香族化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる第3溶媒とECとの混合溶媒であると、充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

【0062】さらに溶媒粘度を低下させる観点から低粘度溶媒を20体積%以下含んでもよい。低粘度溶媒としては例えば鎖状カーボネート、鎖状エーテル、環状エーテル等が挙げられる。

【0063】本発明に係る非水溶媒のより好ましい組成は、BLとEC、BLとPC、BLとECとDEC、BLとECとMEC、BLとECとMECとVC、BLとECとVC、BLとPCとVC、あるいはBLとECとPCとVCである。このとき、ECの体積比率は5~40体積%とすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。ECの比率を5体積%未満にすると、負極表面を保護膜で緻密に覆うことが困難になる恐れがあるため、負極とBLとの反応が生じ、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。一方、ECの比率が40体積%を超えると、液状非水電解質の粘度が高くなってイオン伝導度が低下する恐れがあるため、充放電サイクル特性、大電流放電特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる可能性がある。ECの比率の更に好ましい範囲は、10~35体積%である。また、DEC、MEC及びVCから選ばれる少なくとも1種類からなる溶媒の比率は、0.5~10体積%の範囲内にすることが好ましい。

【0064】前記電解質としては、前述したのと同様なものを挙げることができる。中でも、LiPF<sub>6</sub> があるいはLiBF<sub>4</sub> を用いるのが好ましい。

【0065】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/lとすることが望ましい。

【0066】前記γ-BLを含む液状非水電解質には、セパレータとの塗れ性を良くするために、トリオクチルフォスフェートなどの界面活性剤を0.1~1%の範囲で添加しても良い。

【0067】前述した各組成を有する液状非水電解質の量は、電池単位容量100mAh当たり0.2~0.6gにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。液状非水電解質量を0.2g/100mAh未満にすると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができなくなる恐れがある。一方、液状非水電解質量が0.6g/100mAhを越えると、電解質が多量になるため、シート製外装材を用いた際に封止が困難

になる恐れがある。液状非水電解質量のより好ましい範囲は、0.4~0.55g/100mAhである。

【0068】(2) ゲル状非水電解質

ゲル状電解質は、セパレータの内部、前記セパレータと正極の境界および前記セパレータと負極の境界に存在する。

【0069】ゲル状非水電解質は、高分子材料、非水溶媒および電解質を混合したものからなる。

【0070】前記高分子材料としては、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリ塩化ビニル (PVC) およびポリアクリレート (PMMA) から選ばれる少なくとも1種類の高分子を用いることができる。また、前記非水溶媒および前記電解質としては、前述した液状非水電解質の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0071】前記ゲル状非水電解質は、正極、負極およびセパレータを一体化させるための接着性を有する高分子としての機能を兼ねる。このため、このゲル状非水電解質を用いる場合には、前述した(4)の欄で説明した接着性を有する高分子を添加しなくても良い。

【0072】(3) 固体非水電解質

固体非水電解質は、セパレータの内部、前記セパレータと正極の境界および前記セパレータと負極の境界に存在する。

【0073】固体非水電解質は、ポリエチレンオキサイド (PEO) のような高分子材料とリチウム塩を混合させたものからなる。

【0074】前記リチウム塩としては、前述した液状非水電解質の欄で説明したのと同様なものを挙げるができる。

【0075】前記固体非水電解質は、正極、負極およびセパレータを一体化させるための接着性を有する高分子としての機能を兼ねる。このため、この固体非水電解質を用いる場合には、前述した(4)の欄で説明した接着性を有する高分子を添加しなくても良い。

【0076】6) 外装材

この外装材内には、電極群及び前記電極群に保持された非水電解質が密封される。外装材は、例えば、周縁に熱可塑性樹脂層が形成された1枚もしくは2枚の多層シートから形成される。また、前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有する。1枚のシートから外装材を構成する場合、シートを折り曲げ、対向する熱可塑性樹脂層同士を熱融着させることにより密封構造にし、外装材とする。一方、2枚のシートから外装材を構成する場合、2枚のシートを重ね、対向する熱可塑性樹脂層同士を熱融着させることにより密封構造にし、外装材とする。なお、外装材からリードを延出させる場合、対向する熱可塑性樹脂層同士をその間にリードを挟んだ状態で熱融着させる。

【0077】外装材による電極群の封止方法の一例を図3、図4を参照して説明する。正極リード1及び負極リード2が電氣的に接続されている電極群と、外装材3として少なくとも周縁4（図の斜線で示す領域）に熱可塑性樹脂層が形成されたシートを用意する。このシートを長辺側の中心で二つにおり、このシートで前記電極群を前記正極リード1及び前記負極リード2が前記シートから延出されるように被覆する。この際、前記シートの前記熱可塑性樹脂層を含む面を内側に位置させる。次いで、前記シートの長手方向に沿う開口部並びにリード1、2が延出している開口部の熱可塑性樹脂層を熱融着させることにより、これら開口部を封止する。なお、シートを内側に熱可塑性樹脂層が位置するように長辺側の中心で2つに折り、次いで長手方向に沿う両開口部の熱可塑性樹脂層を熱融着させてシートを袋状に加工し、この袋内に電極群を収納した後、正極リード1および負極リード2が延出している開口部の熱可塑性樹脂層を熱融着させることにより封止を行っても良い。

【0078】前記熱可塑性樹脂層の融点が前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて低いと、内部短絡、過充電、あるいは130℃以上の高温放置などにより異常な発熱もしくは昇温を生じた際、セパレータの孔が閉塞されるよりも先に前記熱可塑性樹脂が再び熔融するため、外装材の気密性が損なわれる。その結果、電池反応が活発に生じている電極群が大气に曝されるため、大气中の水分とリチウムが反応し、急激な発熱を生じて発火に至る。但し、前記セパレータの孔閉塞開始温度は、二次電池を前述した方法で分解した後に前述した方法で測定されたものを意味する。

【0079】前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン等を挙げることができる。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどを挙げることができる。前記熱可塑性樹脂には、前述した種類の中から選ばれる1種類、あるいはポリエチレンとポリプロピレンの混合物のような2種類以上を用いることができる。ポリオレフィンの融点は、結晶化度により異なる。よって、熱可塑性樹脂には、目的とする融点を持つポリオレフィンを用いることが望ましい。特に、融点が150℃以上のポリプロピレンか、あるいはこのポリプロピレンとポリエチレンの混合物からなる熱可塑性樹脂は、封止強度を高くすることができるため、好ましい。

【0080】前記熱可塑性樹脂の融点は、120℃以上にするのが好ましい。融点を120℃未満にすると、二次電池を異常高温に達しない程度の通常の高温雰囲気（例えば、40℃付近）に貯蔵した際に、前記熱可塑性樹脂が熔融し、外装材の気密性が損なわれる恐れがある。より好ましい範囲は、140℃以上である。ところで、外装材の開口部を封止するための加熱加圧の温度は、生産性を高くするために熱可塑性樹脂の融点よりも

高くする。融点が高いほど高温時の気密性が高くなるものの、この封止温度も高くなる。融点が250℃を超えると、封止時に加える熱により非水電解質が劣化したリ、あるいはセパレータが熱収縮したりする恐れがある。このため、融点の上限値は、250℃にすることが好ましい。さらに好ましい上限値は、220℃である。

【0081】前記セパレータの孔閉塞開始温度と、前記外装材の前記熱可塑性樹脂層の融点との温度差は、5℃以上にするのが好ましい。温度差を5℃未満にすると、前記セパレータの孔が閉塞して充放電反応が停止する前に、前記外装材の封止領域の熱可塑性樹脂層が熔融して前記外装材の気密性が低下する恐れがある。温度差は、20℃以上にするのがより好ましい。但し、前記セパレータの孔閉塞開始温度は、二次電池を前述した方法で分解した後に前述した方法で測定されたものを意味する。

【0082】前記外装材の具体例としては、水分を遮断する機能を有する層と、前記水分遮断層の両面に配置された保護層とが一体化された多層シートが挙げられる。前記水分遮断層としては、例えば、金属層を挙げることができる。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。前記2つの保護層のうち、外部と接する保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、ポリエチレン及びポリプロピレンから選ばれる1種類以上の樹脂から形成されることが好ましい。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解質により腐食されるのを防止する役割を担うと共に、表面の一部が封止領域となる。この内部保護層は、前述した熱可塑性樹脂のみから形成されたものでも良いが、表面付近のみが前述した熱可塑性樹脂から形成されているものでも良い。また、内部保護層を熱可塑性樹脂から形成する場合、2種類以上の熱可塑性樹脂層を一体化させたものを用いても良い。

【0083】前記外装材の厚さは、500μm以下にすることが好ましい。500μmを超えると、電池の重量当たりの容量が低下する恐れがある。外装材の厚さは300μm以下にすることが好ましく、更に好ましくは250μm以下で、最も好ましくは150μm以下である。また、厚さが50μmより薄いと、変形や破損し易くなる。このため、厚さの下限値は50μmにすることが好ましい。更に好ましい下限値は80μmで、最も好ましい範囲は100μmである。

【0084】外装材の厚さは、以下に説明する方法で測定される。すなわち、外装材の封止部を除く領域において、互いに1cm以上離れて存在する3点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、平均値を算出し、この値を外

装材の厚さとする。なお、前記外装材の表面に異物（例えば、樹脂）が付着している場合、この異物を除去してから厚さの測定を行う。例えば、前記外装材の表面にPVdFが付着している場合、前記外装材の表面をジメチルホルムアミド溶液で拭き取ることによりPVdFを除去した後、厚さの測定を行う。

【0085】前記電極群は、その表面の少なくとも一部に形成された接着層により前記外装材の内面に接着されていることが望ましい。このような構成にすると、前記電極群の表面に前記外装材を固定することができるため、電解液が電極群と外装材の間に浸透するのを抑えることができる。

【0086】また、第1の非水電解質二次電池は、電池容量(Ah)と1kHzの電池内部インピーダンス( $m\Omega$ )の積が $10m\Omega \cdot Ah$ 以上、 $110m\Omega \cdot Ah$ 以下であることが望ましい。容量とインピーダンスの積を前記範囲内にすることによって、大電流放電特性と充放電サイクル特性をより向上することができる。ここで、電池容量とは、公称容量あるいは0.2Cで放電した際の放電容量である。より好ましい範囲は、 $20m\Omega \cdot Ah$ 以上、 $60m\Omega \cdot Ah$ 以下である。

【0087】この第1の非水電解質二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を前述した図3、4及び図5～図7を参照して詳細に説明する。

【0088】図5は、図3の薄型リチウムイオン二次電池のV-V線に沿う断面図、図6は図5のA部を示す拡大断面図、図7は図5のB部を示す拡大断面図、図7は図5の二次電池における正極層、セパレータ及び負極層の境界付近を示す模式図である。

【0089】正極リード1及び負極リード2を有する電極群5は、外装材3内に前記正極リード1及び前記負極リード2が前記外装材3から延出した状態で収納されている。前記外装材3は、例えば図6に示すように、熱可塑性樹脂層6と、前記熱可塑性樹脂層6に積層された金属層7と、前記金属層7に積層された外部保護層8から構成されたラミネートフィルムからなる。よって、この外装材3では、内面全体が熱可塑性樹脂層からなる。前記電極群5は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図7に示すように、(図の下側から)セパレータ9、正極層10と正極集電体11と正極層10を備えた正極12、セパレータ9、負極層13と負極集電体14と負極層13を備えた負極15、セパレータ9、正極層10と正極集電体11と正極層10を備えた正極12、セパレータ9、負極層13と負極集電体14を備えた負極15がこの順番に積層されたものからなる。前記電極群5は、最外層に前記負極集電体14が位置している。前記電極群5の表面には、接着部16が存在している。前記外装材3の封止領域4を除く内面は、前記接着部16に接着されている。図8に示すように、正極層10、

セパレータ9及び負極層13の空隙には、接着性を有する高分子17がそれぞれ保持されている。正極12及びセパレータ9は、正極層10及びセパレータ9の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子17により接着されている。一方、負極15及びセパレータ9は、負極層13及びセパレータ9の内部及びこれらの境界に点在する接着性を有する高分子17により接着されている。液状非水電解質は、前記電極群5に含浸されている。前記正極リード1は、末端が前記電極群5の前記正極集電体11に接続されされている。一方、前記負極リード2は、末端が前記電極群5の前記負極集電体14に接続されている。

【0090】なお、前述した図5においては、電極群5の表面全体に接着部16を形成したが、電極群5の一部に接着部16を形成しても良い。電極群5の一部に接着部16を形成する場合、少なくとも電極群の最外周に相当する面に形成することが好ましい。また、接着部16はなくても良い。

【0091】この第1の非水電解質二次電池は、例えば、以下に説明する(I)方法で製造される。ただし、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は本発明の範囲にあるものであれば以下の形態に限定されるものではない。

#### 【0092】<製造方法(I)>

(第1工程) 正極及び負極の間にセパレータとして多孔質シートを介在させて電極群を作製する。

【0093】前記電極群は、正極と負極をその間に接着性を有する高分子未保持のセパレータを介して渦巻き状に捲回するか、もしくは渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、あるいは正極と負極をその間に接着性を有する高分子未保持のセパレータを介して複数回折り曲げることにより作製されることが望ましい。このような方法で作製すると、後述する第2工程において、正極、負極及びセパレータに接着性を有する高分子の溶液を浸透させつつ、正極とセパレータの境界及び負極とセパレータの境界全体に前記溶液が浸透するのを防止することができる。その結果、正極、負極及びセパレータに接着性を有する高分子を点在させることが可能になると共に、正極とセパレータの境界及び負極とセパレータの境界に接着性を有する高分子を点在させることができる。

【0094】前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。前記正極活物質、導電剤、結着剤及び集電体としては、前述した(1)正極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0095】前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスす

ることにより作製される。

【0096】前記炭素質物、結着剤及び集電体としては、前述した(2)負極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0097】前記セパレータの多孔質シートとしては、前述した(3)セパレータの欄で説明したのと同様なものを用いることができる。

【0098】(第2工程)封止領域が熱可塑性樹脂からなるシートを外装材として用意し、熱可塑性樹脂を溶融・圧着させることにより袋状に加工する。得られた袋内に前記電極群を積層面が開口部から見えるように収納する。溶媒に接着性を有する高分子を溶解させることにより得られた溶液を開口部から前記外装材内の電極群に注入し、前記溶液を前記電極群に含浸させる。

【0099】前記外装材としては、前述した(6)外装材の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0100】前記接着性を有する高分子としては、前述した(4)の接着性を有する高分子の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。特に、PVdFが好ましい。

【0101】前記溶媒には、沸点が200℃以下の有機溶媒を用いることが望ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、ジメチルフォルムアミド(沸点153℃)を挙げることができる。有機溶媒の沸点が200℃を越えると、後述する加熱温度を100℃以下にした際、乾燥時間が長く掛かる恐れがある。また、有機溶媒の沸点の下限値は、50℃にすることが好ましい。有機溶媒の沸点を50℃未満にすると、前記溶液を電極群に注入している間に前記有機溶媒が蒸発してしまう恐れがある。沸点の上限値は、180℃にすることがさらに好ましく、また、沸点の下限値は100℃にすることがさらに好ましい。

【0102】前記溶液中の接着性を有する高分子の濃度は、0.05～2.5重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記濃度を0.05重量%未満にすると、正負極及びセパレータを十分な強度で接着することが困難になる恐れがある。一方、前記濃度が2.5重量%を越えると、非水電解質を保持できるだけの十分な多孔度を得ることが困難になって電極の界面インピーダンスが著しく大きくなる恐れがある。界面インピーダンスが増大すると、容量及び大電流放電特性が大幅に低下する。濃度のより好ましい範囲は、0.1～1.5重量%である。

【0103】前記溶液の注入量は、前記溶液の接着性を有する高分子の濃度が0.05～2.5重量%である場合、電池容量100mAh当たり0.1～2mlの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記注入量を0.1ml未満にすると、正極、負極及びセパレータの密着性を十分に高めることが困難になる恐れがある。一方、前記注入量が2mlを越

えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。前記注入量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.15～1mlである。

【0104】(第3工程)真空を含む減圧雰囲気か、あるいは常圧雰囲気にて、前記電極群を所定厚さになるようにプレスを施しながら加熱することにより前記溶液中の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータの空隙内に接着性を有する高分子を存在せしめる。この工程により、前記正極と前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により接着されると共に、前記負極と前記セパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により接着される。また、この加熱により前記電極群中に含まれる水分の除去を同時に行うことができる。

【0105】なお、前記電極群は、微量の溶媒を含むことを許容する。

【0106】前記加熱は、100℃以下で行うことが好ましい。これは次のような理由によるものである。加熱温度が100℃を越えると、前記セパレータが大幅に熱収縮する恐れがある。熱収縮が大きくなると、セパレータの空隙率が低下するため、電池特性が劣化する。また、前述した熱収縮は、ポリエチレンまたはポリプロピレンを含む多孔質フィルムをセパレータとして用いる場合に顕著に生じやすい。加熱温度が低くなるほどセパレータの熱収縮を抑制できるものの、加熱温度を40℃未満にすると、十分に溶媒を蒸発させることが困難になる恐れがある。このため、加熱温度は、40～100℃にすることがより好ましい。

【0107】(第4工程)前記外装材内の電極群に液状非水電解質を注入した後、前記外装材の開口部を熱可塑性樹脂の溶融・圧着で封止することにより薄型非水電解質二次電池を組み立てる。

【0108】前記液状非水電解質としては、前述した(5)非水電解質の欄で説明したのと同様なものを用いることができる。

【0109】前述した製造方法においては、接着性を有する高分子が溶解された溶液の注入を外装材に電極群を収納してから行ったが、外装材に収納せずに注入を行っても良い。この場合、まず、正極と負極の間にセパレータを介在させて電極群を作製する。前記電極群に前記溶液を含浸させた後、前記電極群にプレス成形を行いながら加熱乾燥を施すことにより前記溶液の溶媒を蒸発させ、前記正極、負極及びセパレータの空隙内に接着性を有する高分子を存在せしめる。このような電極群を外装材に収納した後、液状非水電解質を注入し、封口等を行うことにより薄型の非水電解質二次電池を製造することができる。外装材への収納前に電極群外周に接着剤を塗布してもよい。それにより外装材に電極群を接着するこ

とができる。

【0110】(第5工程)上記の如くに組み立てた二次電池に初充電を施す。この初充電では、温度を30℃～80℃にし、かつ充電レートを0.05C以上、0.5C以下にすることが好ましい。このような温度および充電レートでの充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に30℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0111】ここで、1C充電レートとは公称容量(Ah)を1時間で充電するために必要な電流値である。

【0112】前記初充電の温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。初充電温度が30℃未満であると、液状非水電解質の粘度が高いままであるために液状非水電解質を正極、負極及びセパレータに均一に含浸させることが困難になる恐れがある。このため、内部インピーダンスの増加と、活物質の利用率の低下を招く恐れがある。一方、初充電温度が80℃を超えると、正極及び負極に含まれる結着剤が劣化する恐れがある。

【0113】初充電の充電レートを0.05～0.5Cの範囲にすることによって、充電による正極と負極の膨張を適度に遅くすることができるため、正極及び負極に液状非水電解質を均一に浸透させることができる。

【0114】30～80℃の温度条件下で、0.05～0.5Cの充電レートで初充電を施すことによって、電極やセパレータの空隙に液状非水電解質を均一に含浸させることができるため、非水電解質二次電池の1kHzの内部インピーダンスを小さくすることができ、電池容量と1kHzの内部インピーダンスの積を10mΩ・Ah以上110mΩ・Ah以下の範囲にすることができる。その結果、活物質の利用率を増大させることができるため、実質的な電池の容量を大きくすることができる。また、電池の充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上させることができる。

【0115】<第2の非水電解質二次電池>この第2の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、加熱により孔が閉塞する性質を有する多孔質セパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備する。前記外装材は、内面の少なくとも一部を形成する熱可塑性樹脂層を含む多層シートか、もしくは熱可塑性樹脂製のシートを用いることができる。

【0116】前記正極、前記負極及び前記セパレータは、前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化されている。また、前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高

い融点を有する。

【0117】前記正極、前記負極及び前記セパレータとしては、接着性を有する高分子を含有させないこと以外は、前述した第1の非水電解質二次電池で説明したのと同様なものが用いられる。前記非水電解質および前記外装材としては、前述した第1の非水電解質二次電池で説明したのと同様なものが用いられる。

【0118】この第2の非水電解質二次電池は、電池容量(Ah)と1kHzの電池内部インピーダンス(mΩ)の積が10mΩ・Ah以上、110mΩ・Ah以下であることが望ましい。容量とインピーダンスの積を前記範囲内にすることによって、大電流放電特性と充放電サイクル特性をより向上することができる。ここで、電池容量とは、公称容量あるいは0.2Cで放電した際の放電容量である。より好ましい範囲は、20mΩ・Ah以上、60mΩ・Ah以下である。

【0119】この第2の非水電解質二次電池は、例えば、以下に説明する方法(II)で製造される。

【0120】<製造方法(II)>

(第1工程)以下の(a)～(c)に説明する方法により電極群を作製する。

【0121】(a)正極及び負極をその間にセパレータを介させて渦巻き状に捲回する。

【0122】(b)正極及び負極をその間にセパレータを介させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮する。

【0123】(c)正極及び負極をその間にセパレータを介させて2回以上折り曲げる。

【0124】(第2工程)封止領域が熱可塑性樹脂からなるシートを外装材として用意し、熱可塑性樹脂を溶融・圧着させることにより袋状に加工する。得られた袋内に前記電極群を収納する。

【0125】(第3工程)前記電極群を40～120℃に加熱しながら成形する。

【0126】前記成形は、前記電極群が前記(a)の方法で作製される場合には径方向に、前記電極群が前記(b)または(c)の方法で作製される場合には積層方向に圧縮されるように行う。

【0127】前記成形は、例えば、プレス成形、あるいは成形型への詰め込み等により行うことができる。

【0128】電極群の成形を行う際に前記電極群の加熱を行う理由を説明する。前記電極群には接着性を有する高分子が含まれていない。このため、この電極群に常温で成形を行うと、成形後にスプリングバックが生じる、つまり正極とセパレータ、及び負極とセパレータの間に隙間が生じる。その結果、正極とセパレータの接触面積及び負極とセパレータの接触面積が低下するため、内部インピーダンスが大きくなる。前記電極群に40℃以上で成形を行うことによって、正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させることができるため、電極群の硬度を

高めることができる。その結果、成形後のスプリングバックを抑制することができるため、正極とセパレータの接触面積及び負極とセパレータの接触面積を向上することができ、その接触面積を充放電サイクルを繰り返しても維持することができる。一方、前記電極群の温度が120℃を超えると、セパレータが大幅に熱収縮する恐れがある。より好ましい温度は、60～100℃である。

【0129】前述した特定温度に加熱しながらの成形は、例えば、常圧下、もしくは減圧下、あるいは真空中で行うことができる。減圧下、あるいは真空中で行うと、電極群からの水分除去効率が向上されるため、望ましい。

【0130】前記成形をプレス成形により行う場合、プレス圧は、0.01～20kg/cm<sup>2</sup>の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。プレス圧を0.01kg/cm<sup>2</sup>より低くすると、成形後のスプリングバックを抑制することが困難になる恐れがある。一方、プレス圧が20kg/cm<sup>2</sup>より高いと、電極群中の空隙率が低下する恐れがあるため、電極群の液状非水電解質保持量が不足する恐れがある。

【0131】（第4工程）前記外装材内の電極群に液状非水電解質を注入した後、前記外装材の開口部を熱可塑性樹脂の熔融・圧着で封止することにより前述した第2の非水電解質二次電池を組み立てる。

【0132】前述した製造方法においては、外装材に電極群を収納してから電極群を特定温度に加熱しつつ成形したが、外装材に収納する前に前述した加熱成形を行っても良い。この場合、まず、前述した第1の工程により電極群を作製する。前記電極群を40～120℃に加熱しながら成形する。次いで、前記電極群を外装材に収納した後、液状非水電解質を注入し、封口等を行うことによりこの第2の非水電解質二次電池を組み立てることができる。

【0133】（第5工程）上記の如くに組み立てた二次電池に初充電を施す。この初充電では、温度を30℃～80℃にし、かつ充電レートを0.05C以上、0.5C以下にすることが好ましい。このような温度および充電レートでの充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に30℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0134】前記初充電の温度及び初充電の充電レートを前記範囲に規定するのは、前述したのと同様な理由によるものである。

【0135】30～80℃の温度条件下で、0.05～0.5Cの充電レートで初充電を施すことによって、電極やセパレータの空隙に液状非水電解質を均一に含浸させることができるため、非水電解質二次電池の1kHzの内部インピーダンスを小さくすることができ、電池容量と1kHzの内部インピーダンスの積を10mΩ・A

h以上110mΩ・Ah以下の範囲にすることができる。その結果、活物質の利用率を増大させることができるため、実質的な電池の容量を大きくすることができる。また、電池の充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上させることができる。

【0136】以上詳述したように本発明に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、加熱により孔が閉塞する性質を有する多孔質セパレータとを備える電極群；前記セパレータに保持される非水電解質；及び内面の少なくとも一部が熱可塑性樹脂層から形成されたシートからなり、前記電極群を収納すると共に、前記熱可塑性樹脂層同士をヒートシールして前記電極群を密封するための外装材；を具備する。前記正極、前記負極及び前記セパレータは、一体化されている。また、前記熱可塑性樹脂層は、前記セパレータの孔閉塞開始温度に比べて高い融点を有する。

【0137】このような二次電池は、内部短絡、過充電あるいは130℃以上の高温放置などにより異常な発熱もしくは昇温を生じると、前記外装材の前記熱可塑性樹脂が熔融する前に前記セパレータの孔を閉塞させることができる。その結果、気密性が保たれた内圧の比較的高い状態でセパレータにおけるリチウムイオンの移動が阻害されるため、電池反応を停止することができる。従って、更なる温度上昇を回避することができるため、破裂や発火を未然に回避することができ、安全性を確保することができる。

【0138】本発明に係る二次電池において、前記セパレータの空気透過率を600秒/100cm<sup>3</sup>以下にすることによって、セパレータのリチウムイオン移動度を向上することができる。その結果、安全性を高くすることができるほか、大電流放電特性を改善することができる。

【0139】本発明に係る二次電池において、前記セパレータの厚さを5～30μmの範囲にすることによって、セパレータの孔閉塞後の電池抵抗を高くすることができるため、電池機能を速やかに停止することができる。その結果、温度上昇をさらに抑えることができるため、安全性をより向上することができる。同時に、二次電池の重量エネルギー密度および体積エネルギー密度を高くすることができる。

【0140】本発明に係る二次電池において、前記セパレータの孔閉塞開始温度を100～150℃にすることによって、急激な温度上昇を生じた際に速やかにセパレータの孔を閉塞することができる。その結果、外装材の封止領域の熱可塑性樹脂が熔融する前のより早い時期に電池機能を停止させることができるため、安全性をより向上することができる。また、このセパレータは、通常の高湿環境下で使用した際にインピーダンスが上昇するのを抑制することができるため、高温で優れた充放電特性を維持することができる。

【0141】本発明に係る二次電池において、前記セパレータとしてポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）から選ばれる少なくとも1種類の材料からなり、厚さが5〜30 $\mu$ mで、かつ空気透過率が600秒/100cm<sup>3</sup>以下の多孔質シートを用いることによって、急激な温度上昇を生じた際に速やかにセパレータの孔を閉塞することができる。その結果、外装材の封止領域の熱可塑性樹脂が溶融する前のより早い時期に電池機能を停止させることができるため、安全性をより向上することができる。また、このセパレータは、通常の高温環境下で使用した際にインピーダンスが上昇するのを抑制することができるため、高温で優れた充放電特性を維持することができる。

【0142】本発明に係る二次電池において、前記セパレータとしてポリオレフィン、セルロース及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも1種類の樹脂製の多孔質シートを用い、かつ前記外装材の熱可塑性樹脂としてポリオレフィンを用いることによって、急激な温度上昇を生じた際に速やかにセパレータの孔を閉塞することができる。その結果、外装材の封止領域の熱可塑性樹脂が溶融する前のより早い時期に電池機能を停止させることができるため、安全性をより向上することができる。また、このセパレータは、通常の高温環境下で使用した際にインピーダンスが上昇するのを抑制することができるため、高温で優れた充放電特性を維持することができる。さらに、封止領域の熱可塑性樹脂が非水電解質により腐食されるのを抑制することができるため、外装材の気密性をより向上することができる。

【0143】本発明に係る二次電池において、非水電解質として液状非水電解質を用いることによって、ゲル状のポリマー電解質層を備えるリチウムイオン二次電池に比べて、正極界面及び負極界面のインピーダンスを小さくできると共に、リチウムイオン伝導度を高くすることができるため、大電流での充放電特性を向上することができる。

【0144】この液状非水電解質として、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含むものを用い、かつ前記非水溶媒にγ-ブチロラクトンを非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下含有させることによって、前記セパレータに液状非水電解質を均一に浸透させることができるため、前記セパレータのリチウムイオン移動度を向上することができ、大電流放電特性を向上することができる。また、この非水電解質は、熱安定性を高くすることができるため、電池の異常発熱を抑制することができ、安全性をより向上することができる。さらに、γ-ブチロラクトンは化学的安定性にすぐれているため、非水溶媒中にγ-ブチロラクトンを特定量含有させることによって、高温条件下で貯蔵を行った際に正極活物質と液状非水電解質が反応して液状非水電解質が酸化分解するのを抑制することができる。その結果、

ガス発生量を少なくすることができるため、前記外装材が膨れるのを抑えることができる。このため、電池が電子機器に納まらなくなったり、あるいは電子機器の誤作動を招いたりという不具合を回避することができる。

【0145】前記二次電池に初充電を行う際、充電温度を30〜80℃にし、かつ充電レートを0.05〜0.5Cにすることによって、負極とγ-ブチロラクトンとが反応して液状非水電解質が還元分解するのを抑制することができるため、負極の界面インピーダンスを低くすることができ、かつ金属リチウムの析出を抑えることができる。従って、前記二次電池の大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することができる。

【0146】前記非水電解質としてゲル状非水電解質を用いることによって、ゲル状のポリマー電解質を備えた二次電池に比べて、内部短絡、過充電あるいは130℃以上の高温放置などの異常時に二次電池が発熱するのを抑制することができるため、安全性をより向上することができる。

【0147】ところで、本発明に係る二次電池に含まれる外装材は、充放電反応に伴う電極群の膨張・収縮に追従して変形しやすく、電極群を挟持する力が弱い。このため、充放電サイクルが進行すると、正極とセパレータの接触面積及び負極とセパレータの接触面積が減少する恐れがある。接触面積の減少は、内部抵抗の増加を招く。前記正極及び前記セパレータをこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化させると共に、前記負極及び前記セパレータをこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化させることによって、充放電サイクル初期の内部インピーダンスを低くすることができ、その値を充放電サイクルが進行しても維持することができるため、サイクル寿命をより向上することができる。

【0148】さらに、前述した図8に示すように前記接着性を有する高分子により形成される微細な空隙に非水電解質を保持させることによって、フィルム製の外装材を用いた際にも電池特性が損なわれることがなく、軽量で、薄型の非水電解質二次電池を実現することができる。

【0149】また、本発明に係る二次電池において、前記正極、前記負極及び前記セパレータを前記正極及び前記負極に含まれる結着剤を熱硬化させることにより一体化させることによって、充放電サイクル初期の内部インピーダンスを低くすることができ、その値を充放電サイクルが進行しても維持することができるため、サイクル寿命をより向上することができる。

【0150】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0151】まず、各実施例および各比較例の二次電池に含まれるセパレータの孔閉塞開始温度を説明する。



【0152】ニッケル板からなる2枚の電極でセパレータを挟むことにより得られる試験セルを、各実施例および各比較例で用いられる非水電解質と同様な組成を有する非水溶液に浸漬した後、前記非水溶液が揮発しないようにデシケータ中で10分間真空含浸を行った。なお、電極の大きさを $10 \times 15 \text{ mm}$ にし、かつセパレータの大きさを $20 \times 25 \text{ mm}$ にした。その後、 $100^\circ\text{C}$ で10分間放置した後、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温させながらセル温度及び交流周波数 $1 \text{ KHz}$ でのセル抵抗値を測定し、セル抵抗値が急激に上昇し始める温度を求め、この温度をセパレータの孔閉塞開始温度とした。

#### 【0153】(実施例1)

<正極の作製>まず、リチウムコバルト酸化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ; 但し、 $X$ は $0 \leq X \leq 1$ である) 粉末91重量%を、アセチレンブラック2.5重量%、グラファイト3重量%及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) 4重量%およびN-メチルピロリドン (NMP) を加えて混合し、スラリーを調製した。厚さが $10 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に得られたスラリーを塗布した後、乾燥し、プレスすることにより、集電体の各面に厚さが $48 \mu\text{m}$ の正極層が担持された構造の正極を作製した。得られた正極において、電極密度は $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ で、正極層の合計厚さは $96 \mu\text{m}$ であった。

【0154】<負極の作製>炭素質材料として $3000^\circ\text{C}$ で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (繊維径が $8 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $20 \mu\text{m}$ 、平均面間隔

( $d_{002}$ ) が $0.3360 \text{ nm}$ ) の粉末を93重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 7重量%と、N-メチルピロリドン (NMP) 溶液とを混合し、スラリーを調製した。厚さが $10 \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に得られたスラリーを塗布し、乾燥し、プレスすることにより、集電体の各面に厚さが $45 \mu\text{m}$ の負極層が担持された構造の負極を作製した。得られた負極において、電極密度は $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ で、負極層の合計厚さは $90 \mu\text{m}$ であった。

【0155】<セパレータ>厚さが $20 \mu\text{m}$ 、多孔度が40%で、電極群に組み込まれる前の孔閉塞開始温度が下記表1に示す値であるポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0156】<電極群の作製>前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介在して渦巻き状に捲回した後、扁平状に成形することによって、厚さが $2.5 \text{ mm}$ で、幅が $30 \text{ mm}$ で、高さが $50 \text{ mm}$ の電極群を作製した。

【0157】<液状非水電解質の調製>四フッ化ホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ ) をエチレンカーボネート (EC) とγ-ブチロラクトン (BL) の混合溶媒 (混合体積比率 $25:75$ ) に $1.5 \text{ mol}/1$ 溶解して液状非水電解質を調製した。

【0158】金属層としてのアルミニウム箔の両面を融

点が $160^\circ\text{C}$ のポリプロピレンからなる熱可塑性樹脂層で覆った厚さ $100 \mu\text{m}$ のラミネートフィルムを用意した。このラミネートフィルムに $190^\circ\text{C}$ で加熱プレスをして封止領域の熱可塑性樹脂層同士を熱融着させることにより、ラミネートフィルムを袋状に加工した。これに前記電極群を収納し、厚さが $2.7 \text{ mm}$ になるように両面をホルダで挟んだ。接着性を有する高分子であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) を有機溶媒であるジメチルフォルムアミド (沸点が $153^\circ\text{C}$ ) に0.3重量%溶解させた。得られた溶液を前記外装材内の電極群に電池容量 $100 \text{ mAh}$ 当たりの量が $0.6 \text{ ml}$ となるように注入し、前記溶液を前記電極群の内部に浸透させると共に、前記電極群の表面全体に付着させた。

【0159】次いで、前記外装材内の電極群に $80^\circ\text{C}$ で真空乾燥を12時間施すことにより前記有機溶媒を蒸発させ、正極、負極及びセパレータの空隙に接着性を有する高分子を保持させると共に、前記電極群の表面に多孔質な接着部を形成した。

【0160】前記外装材内の電極群に前記液状非水電解質を $2 \text{ g}$ 注入した後、前記外装材の開口部に $190^\circ\text{C}$ で加熱プレスをして開口部内面の熱可塑性樹脂層同士を熱融着させることによりこの開口部を封止し、前述した図3〜図8に示す構造を有し、厚さが $2.7 \text{ mm}$ 、幅が $32 \text{ mm}$ 、高さが $55 \text{ mm}$ の薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0161】得られた実施例1の非水電解質二次電池に初充電工程として以下の処置を施した。まず、 $40^\circ\text{C}$ の高温環境下に5h放置した後、その環境下で $0.2 \text{ C}$  ( $120 \text{ mA}$ ) で $4.2 \text{ V}$ まで定電流・定電圧充電を10時間行った。その後、 $20^\circ\text{C}$ において $0.2 \text{ C}$ で $2.7 \text{ V}$ まで放電した。この際の放電容量は $400 \text{ mAh}$ だった。さらに、温度を $20^\circ\text{C}$ に変更すること以外は1サイクル目と同様な条件で2サイクル目の充電を行い、非水電解質二次電池を製造した。

【0162】(実施例2〜4) セパレータの孔閉塞開始温度を下記表1に示すように変更した以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0163】(実施例5) セパレータの孔閉塞開始温度と、外装材のポリプロピレンの融点を下記表1に示すように変更した以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0164】(実施例6) 液状非水電解質の組成を下記表2に示すように変更した以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0165】(実施例7, 8) セパレータの孔閉塞開始温度を下記表1に示すように変更した以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0166】(比較例1) 前記外装材の熱可塑性樹脂の

種類を下記表 1 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0167】（比較例 2～3）セパレータの材料並びに孔閉塞開始温度と、外装材のポリエチレンの融点を下記表 1 に示すように変更した以外は、前述した実施例 1 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0168】（比較例 4）セパレータの材料並びに孔閉塞開始温度と、外装材のポリエチレンの融点を下記表 1 に示すように変更した以外は、前述した実施例 6 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0169】（比較例 5）前述した実施例 6 と同様な組成の液状非水電解質およびポリフッ化ビニリデンを（P V d F）を混合し、ゲル化させることにより厚さが 80  $\mu$ m のゲル状ポリマー電解質層を作製した。実施例 1 で説明したのと同様な正極及び負極の間にゲル状ポリマー電解質層を介在させることにより電極群を作製した。

【0170】実施例 1 で説明したのと同様なラミネートフィルムを実施例 1 で説明したのと同様にして袋状に加工した。これに前記電極群を収納し、前記外装材の開口部を実施例 1 で説明したのと同様にして封止し、厚さが 2.7mm、幅が 32mm、高さが 55mm の薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0171】得られた二次電池に前述した実施例 1 で説

明したのと同様な初充電工程を施し、非水電解質二次電池を製造した。

【0172】得られた実施例 1～8 および比較例 1～5 の非水電解質二次電池について、4.2V の充電状態における大電流放電特性（0.2～3C）を測定し、0.2C 放電での放電容量を 100% とした際の 3C 放電での放電容量値を求め、その結果を表 2 に併記する。

【0173】また、実施例 1～8 および比較例 1～5 の非水電解質二次電池について、4.2V に過充電した後、140℃でオープン試験を行い、その際の電池最高温度を測定し、その結果を下記表 2 に併記する。

【0174】さらに、実施例 1～8 の二次電池について、初充電工程後、二次電池を分解してセパレータを取り出し、セパレータをジメチルフォルムアミド溶液に浸漬してセパレータに付着した非水電解質並びにポリフッ化ビニリデンを除去し、セパレータが熱収縮しないように 60℃で減圧乾燥させた後、前述した方法で孔閉塞開始温度を測定し、その結果を下記表 1 に併記する。なお、セパレータの乾燥は、前述した減圧乾燥に限らず、常圧において行うことが可能である。乾燥時間を短縮するため、減圧乾燥の方が望ましい。

【0175】

【表 1】

	セパレータ の材料	孔閉塞開始温度 (℃)		熱可塑性樹脂 の種類	熱可塑性樹脂 の融点 (℃)
		電極群に 組み込む前	二次電池 分解後		
実施例 1	PE	120	125	PP	160
実施例 2	PE	110	120	PP	160
実施例 3	PE	140	145	PP	160
実施例 4	PE	105	110	PP	160
実施例 5	PE	100	110	PP	145
実施例 6	PE	120	130	PP	160
実施例 7	PE	130	135	PP	160
実施例 8	PE	135	140	PP	160
比較例 1	PE	120	125	PE	110
比較例 2	PP	150	155	PE	110
比較例 3	PP	180	185	PE	140
比較例 4	PP	150	155	PE	110
比較例 5	ポリマー電解質	—	—	PP	160

【0176】

40 【表 2】

	非水電解質の組成		非水電解質の形態	3C放電維持率(%)	オープン試験時最高温度(℃)
	電解質	非水溶媒			
実施例1	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	93	140
実施例2	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	88	140
実施例3	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	90	150
実施例4	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	85	140
実施例5	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	85	140
実施例6	1ML1PF <sub>6</sub>	EC/MEC (1:2)	液状	95	155
実施例7	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	92	145
実施例8	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	94	148
比較例1	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	93	165 (漏液)
比較例2	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	80	200 (漏液)
比較例3	1.5ML1BF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	70	180 (漏液)
比較例4	1ML1PF <sub>6</sub>	EC/MEC (1:2)	液状	80	250 (ガス噴出)
比較例5	1ML1PF <sub>6</sub>	EC/MEC (1:2)	ゲル	40	300 (ガス噴出)

【0177】表1、表2から明らかなように、実施例1～8の二次電池は、比較例1～5の二次電池に比べて、140℃の高温雰囲気中に保管した際の電池最高温度が低く、漏液がなく、安全性に優れることがわかる。特に、実施例1、2、4、5の二次電池は、セパレータの孔閉塞開始温度（二次電池分解後）が低いため、140℃の高温雰囲気中で発熱せず、極めて安全性が高いことがわかる。また、実施例1～8の二次電池は、ゲル状のポリマー電解質層を備えた比較例5の二次電池に比べて、大電流で放電した際の容量低下を小さくできることがわかる。

#### 【0178】（実施例9）

<セパレータ>厚さが20μm、多孔度が40%で、空気透過率および電極群に組み込まれる前の孔閉塞開始温度が下記表3に示す値であるポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0179】<電極群の作製>前述した実施例1で説明したのと同様な正極及び負極をその間に前記セパレータを介在して渦巻き状に捲回した後、扁平状に成形することによって、厚さが2.5mmで、幅が30mmで、高さが50mmの電極群を作製した。

【0180】前述した実施例1で説明したのと同様なラミネートフィルムを前述した実施例1で説明したのと同様にして袋状に加工した。これに前記電極群を収納し、厚さが2.7mmになるように両面をホルダで挟んだ。接着性を有する高分子であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を有機溶媒であるジメチルフォルムアミド（沸点が153℃）に0.3重量%溶解させた。得られた溶液を前記外装材内の電極群に電池容量100mAh当たりの量が0.6mlとなるように注入し、前記溶液を前記電極群の内部に浸透させると共に、前記電極群の表面全体に付着させた。

【0181】次いで、前記外装材内の電極群に80℃で真空乾燥を12時間施すことにより前記有機溶媒を蒸発

させ、正極、負極及びセパレータの空隙に接着性を有する高分子を保持させると共に、前記電極群の表面に多孔質な接着部を形成した。

【0182】前記外装材内の電極群に前述した実施例1で説明したのと同様な液状非水電解質を2g注入した後、前記外装材の開口部を前述した実施例1で説明したのと同様な方法により封止し、前述した図3～図8に示す構造を有し、厚さが2.7mm、幅が32mm、高さが55mmの薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0183】得られた実施例9の非水電解質二次電池に前述した実施例1で説明したのと同様な初充電工程を施し、非水電解質二次電池を製造した。

【0184】（実施例10～12）セパレータの孔閉塞開始温度および空気透過率を下記表3に示すように変更した以外は、前述した実施例9と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0185】（実施例13）セパレータの孔閉塞開始温度ならびに空気透過率と、外装材のポリプロピレンの融点を下記表3に示すように変更した以外は、前述した実施例9と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0186】（実施例14）液状非水電解質の組成を下記表4に示すように変更した以外は、前述した実施例9と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0187】（実施例15）セパレータの材料、孔閉塞開始温度および空気透過率を下記表3に示すように変更した以外は、前述した実施例9と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0188】（実施例16）セパレータの材料、孔閉塞開始温度ならびに空気透過率と、外装材の熱可塑性樹脂の種類を下記表3に示すように変更した以外は、前述した実施例9と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0189】（実施例17）セパレータの孔閉塞開始温

度ならびに空気透過率と、外装材の熱可塑性樹脂の種類を下記表 3 に示すように変更した以外は、前述した実施例 9 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0190】（実施例 18）液状非水電解質の組成を下記表 4 に示すように変更した以外は、前述した実施例 9 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0191】（実施例 19）実施例 18 で説明したのと同様な組成の液状非水電解質 88 モル%と、高分子であるポリアクリロニトリルを 12 モル%とを 120℃で混合することによりゲル状非水電解質を調製した。

【0192】実施例 9 で説明したのと同様なセパレータにゲル状電解質を含浸させた後、実施例 1 で説明したのと同様な正極と負極の間に前記セパレータを介在させ、電極群を作製した。

【0193】実施例 1 で説明したのと同様なラミネートフィルムを実施例 1 で説明したのと同様にして袋状に加工した。これに前記電極群を収納し、前記外装材の開口部を実施例 1 で説明したのと同様な方法により封止し、厚さが 2.7mm、幅が 32mm、高さが 55mm の薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0194】（実施例 20、21）セパレータの空気透過率を下記表 3 に示すように変更した以外は、前述した実施例 19 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0195】（比較例 6）前記外装材の熱可塑性樹脂の種類を下記表 3 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 9 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0196】（比較例 7～8）セパレータの材料、孔閉塞開始温度ならびに空気透過率と、外装材のポリエチレンの融点を下記表 3 に示すように変更した以外は、前述した実施例 9 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0197】（比較例 9）セパレータの材料、孔閉塞開始温度ならびに空気透過率と、外装材のポリエチレンの融点を下記表 3 に示すように変更した以外は、前述した

実施例 14 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0198】（比較例 10）前述した実施例 14 と同様な組成の液状非水電解質およびポリフッ化ビニリデン（PVdF）を混合し、ゲル化させることにより厚さが 80μm のゲル状ポリマー電解質層を作製した。実施例 1 で説明したのと同様な正極及び負極の間にゲル状ポリマー電解質層を介在させることにより電極群を作製した。

10 【0199】実施例 1 で説明したのと同様なラミネートフィルムを実施例 1 で説明したのと同様にして袋状に加工した。これに前記電極群を収納し、前記外装材の開口部を実施例 1 で説明したのと同様な方法で封止し、厚さが 2.7mm、幅が 32mm、高さが 55mm の薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0200】得られた二次電池に前述した実施例 1 で説明したのと同様な初充電工程を施し、非水電解質二次電池を製造した。

20 【0201】得られた実施例 9～21 および比較例 6～10 の非水電解質二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして 3C 放電時の容量維持率及び 140℃オープン試験での最高温度を測定し、その結果を下記表 4 に併記する。

【0202】また、実施例 9～21 の二次電池について、初充電工程後、二次電池を分解してセパレータを取り出し、セパレータをジメチルフォルムアミド溶液に浸漬してセパレータに付着した非水電解質並びにポリフッ化ビニリデンを除去し、セパレータが熱収縮しないように 60℃で減圧乾燥させた後、前述した方法で孔閉塞開始温度を測定し、その結果を下記表 3 に併記する。なお、セパレータの乾燥は、前述した減圧乾燥に限らず、常圧において行うことが可能である。乾燥時間を短縮するため、減圧乾燥の方が望ましい。

【0203】

【表 3】

	セパレータ の材料	孔閉塞開始温度 (°C)		空気透過率 ( $\text{cc}/100\text{cm}^2$ )	熱可塑性樹脂 の種類	熱可塑性樹脂 の融点 (°C)
		電極群に 組み込む前	二次電池 分解後			
実施例 9	PE	120	125	100	PP	160
実施例 10	PE	110	120	200	PP	160
実施例 11	PE	140	145	150	PP	160
実施例 12	PE	105	110	250	PP	160
実施例 13	PE	100	110	300	PP	145
実施例 14	PE	120	130	100	PP	160
実施例 15	PP+PE	145	148	150	PP	160
実施例 16	PE+PVdF	140	145	150	PP+PE	160
実施例 17	PE	100	110	300	PE	145
実施例 18	PE	120	125	100	PP	160
実施例 19	PE	120	125	100	PP	160
実施例 20	PE	120	125	80	PP	160
実施例 21	PE	120	125	50	PP	160
比較例 6	PE	120	125	100	PE	110
比較例 7	PP	150	155	300	PE	110
比較例 8	PP	180	185	300	PE	140
比較例 9	PP	150	155	300	PE	110
比較例 10	ポリマー電解質	—	—	—	PP	160

【0204】

【表 4】

	非水電解質の組成		非水電解質 の形態	3C放電維持率 (%)	オープン試験時 最高温度 (°C)
	電解質	非水溶媒			
実施例 9	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	93	140
実施例 10	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	88	140
実施例 11	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	90	150
実施例 12	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	85	140
実施例 13	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	85	140
実施例 14	1MLIPF <sub>6</sub>	EC/MEC (1:2)	液状	95	155
実施例 15	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	90	150
実施例 16	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	90	150
実施例 17	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	85	140
実施例 18	1MLIPF <sub>6</sub>	EC/PC (1:1)	液状	70	155
実施例 19	1MLIPF <sub>6</sub>	EC/PC (1:1)	ゲル	60	158
実施例 20	1MLIPF <sub>6</sub>	EC/PC (1:1)	ゲル	65	160
実施例 21	1MLIPF <sub>6</sub>	EC/PC (1:1)	ゲル	70	160
比較例 6	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	93	165 (漏液)
比較例 7	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	80	200 (漏液)
比較例 8	15MLIBF <sub>4</sub>	EC/BL (1:3)	液状	70	180 (漏液)
比較例 9	1MLIPF <sub>6</sub>	EC/MEC (1:2)	液状	80	250 (ガス噴出)
比較例 10	1MLIPF <sub>6</sub>	EC/MEC (1:2)	ゲル	40	300 (ガス噴出)

【0205】表3、表4から明らかなように、実施例9～21の二次電池は、比較例6～10の二次電池に比べて、140°Cの高温雰囲気中に保管した際の電池最高温度が低く、漏液がなく、安全性に優れることがわかる。特に、実施例9、10、12、13、17の二次電池は、セパレータの孔閉塞開始温度（二次電池分解後）が低いため、140°Cの高温雰囲気中で発熱せず、極めて安全性が高いことがわかる。また、実施例9～21の二次電池は、ゲル状のポリマー電解質層を備えた比較例10の二次電池に比べて、大電流で放電した際の容量低下を小さくできることがわかる。

50

【0206】（実施例22）セパレータとして、厚さが10 $\mu\text{m}$ で、空気透過率が90 $\text{sec}/100\text{cm}^2$ で、多孔度が50%で、かつ孔閉塞開始温度が130°Cのポリエチレン製多孔質フィルムを用いること以外は、前述した実施例9と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0207】（実施例23）セパレータの多孔質フィルムの空気透過率を150 $\text{sec}/100\text{cm}^2$ にすること以外は、前述した実施例22と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0208】（実施例24）セパレータの多孔質シート

の空気透過率を  $400 \text{ sec}/100 \text{ cm}^3$  にすること以外は、前述した実施例 22 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0209】（実施例 25）セパレータの多孔質シートの空気透過率を  $580 \text{ sec}/100 \text{ cm}^3$  にすること以外は、前述した実施例 22 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0210】得られた実施例 22～25 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして 3 C 放電時の容量維持率及び  $140^\circ\text{C}$  オープン試験での最高温度を測定し、その結果を下記表 5 に示す。

【0211】また、実施例 22～25 の二次電池について、

	セパレータ 空気透過率 ( $\text{sec}/100\text{cm}^3$ )	3 C 放電維持率 (%)	オープン試験時 最高温度 ( $^\circ\text{C}$ )
実施例 22	90	95	150
実施例 23	150	90	150
実施例 24	400	85	145
実施例 25	580	80	140

【0213】（実施例 26～27）セパレータの厚さを下記表 6 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0214】得られた実施例 26～27 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして  $140^\circ\text{C}$  オープン試験での最高温度を測定し、その結果を下記表 6 に示す。

	セパレータ 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	オープン試験時 最高温度 ( $^\circ\text{C}$ )	単位重量当たりの エネルギー密度 ( $\text{Wh}/\text{l}$ )
実施例 26	5	150	370
実施例 1	20	140	311
実施例 27	30	140	250

【0217】表 6 から明らかなように、セパレータの厚さが厚い方が  $140^\circ\text{C}$  の高温環境下での発熱を抑制できるものの、電池の単位重量当たりのエネルギー密度が低くなるのがわかる。

【0218】なお、ゲル状非水電解質が含浸されたセパレータを備える実施例 19 の二次電池において、セパレータの厚さを  $5 \mu\text{m}$  に変更したところ、オープン試験時の最高温度が  $10^\circ\text{C}$  上昇したものの、単位重量当たりのエネルギー密度は 12% 高くなった。また、セパレータの厚さを  $30 \mu\text{m}$  に変更したところ、単位重量当たりのエネルギー密度が 30% 低下したものの、オープン試験時の最高温度は  $140^\circ\text{C}$  のままであった。

【0219】（実施例 28）実施例 1 と同様な正極及び実施例 1 と同様な負極をその間に実施例 9 と同様なセパレータを介在して渦巻き状に捲回した後、扁平状に成形することによって、厚さが 2.5 mm で、幅が 30 mm で、高さが 50 mm の電極群を作製した。

【0220】前述した実施例 1 で説明したのと同様なラミネートフィルムを前述した実施例 1 で説明したのと同

て、初充電工程後、二次電池を分解してセパレータを取り出し、セパレータをジメチルフォルムアミド溶液に浸漬してセパレータに付着した非水電解質並びにポリフッ化ビニリデンを除去し、セパレータが熱収縮しないように  $60^\circ\text{C}$  で減圧乾燥させた後、前述した方法で孔閉塞開始温度を測定したところ、セパレータの孔閉塞開始温度はいずれも  $135^\circ\text{C}$  であった。なお、セパレータの乾燥は、前述した減圧乾燥に限らず、常圧において行うことが可能である。乾燥時間を短縮するため、減圧乾燥の方が望ましい。

【0212】

【表 5】

記表 6 に示す。なお、表 6 には前述した実施例 1 の結果を併記する。

【0215】また、実施例 1、26、27 の二次電池について、単位重量当たりのエネルギー密度を求め、その結果を下記表 6 に併記する。

【0216】

【表 6】

様に袋状に加工した。これに前記電極群を収納した後、 $80^\circ\text{C}$  の高温真空雰囲気において前記外装材に電極群の厚さ方向に沿って  $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$  の圧力でプレスを施すことにより、正極、負極及びセパレータを前記正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて一体化した。

【0221】前記外装材内の電極群に実施例 1 と同様な組成を有する液状非水電解質を 2 g 注入し、実施例 1 で説明したのと同様にして封口することにより厚さが 2.7 mm、幅が 32 mm、高さが 55 mm の薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0222】ひきつづき、実施例 1 で説明したのと同様な初充電を施すことにより、薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0223】得られた実施例 28 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様にして 3 C 放電時の容量維持率及び  $140^\circ\text{C}$  オープン試験での最高温度を測定したところ、3 C 放電時の容量維持率が 95% で、最高温度が  $140^\circ\text{C}$  であった。

【0224】（実施例29）実施例1と同様な正極及び実施例1と同様な負極をその間に実施例9と同様なセパレータを介在して渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形することによって、厚さが2.5mmで、幅が30mmで、高さが50mmの電極群を作製した。

【0225】前述した実施例1で説明したのと同様なラミネートフィルムを前述した実施例1で説明したのと同様にして袋状に加工した。これに前記電極群を収納した後、80℃の高真空雰囲気において前記外装材に電極群の厚さ方向に沿って10kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス

を施すことにより、正極、負極及びセパレータを前記正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて一体化した。

【0226】33体積%のエチレンカーボネート（EC）、66体積%のγ-ブチロラクトン（BL）及び1体積%のビニレンカーボネートからなる非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF<sub>4</sub>）を1.5モル/l溶解させ、液状非水電解質を調製した。前記外装材内の電極群に前記液状非水電解質を2g注入し、実施例1で説明したのと同様にして封口することにより厚さが2.7mm、幅が32mm、高さが55mmの薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0227】ひきつづき、実施例1で説明したのと同様な初充電を施すことにより、薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0228】得られた実施例29の二次電池について、前述した実施例1で説明したのと同様にして3C放電時の容量維持率及び140℃オープン試験での最高温度を測定したところ、3C放電時の容量維持率が93%で、最高温度が140℃であった。

【0229】（実施例30）ポリエチレンオキサ이드（PEO）38モル%と、LiPF<sub>6</sub>を5モル%と、エチレンカーボネートを38モル%と、プロピレンカーボネートを19モル%とを120℃で混合することによりゲル状の非水電解質を調製した。

【0230】得られたゲル状非水電解質を実施例9と同様なセパレータに含浸させた後、実施例1と同様な正極及び負極の間にこのセパレータを介在させ、これを冷却して前記非水電解質を固化させることにより、前記セパレータに固体非水電解質が保持され、かつ前記正極と前記セパレータ間および前記負極と前記セパレータ間に固体非水電解質層が介在された電極群を作製した。

【0231】前述した実施例1で説明したのと同様なラミネートフィルムを前述した実施例1で説明したのと同様にして袋状に加工した。これに前記電極群を収納した

後、前記外装材の開口部を前述した実施例1で説明したのと同様な方法により封止することにより、厚さが2.5mm、幅が30mm、高さが50mmの薄型非水電解質二次電池を組み立てた。

【0232】得られた実施例30の二次電池について、140℃オープン試験での最高温度を測定したところ、電池最高温度は140℃であった。また、この際、漏液やガス噴出はなかった。従って、本発明によれば、電気自動車のような大型の非水電解質二次電池の安全性を向上することができる。

【0233】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、大電流での充放電特性が向上され、かつ安全性が改善された非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる非水電解質二次電池における正極層の厚さを説明するための断面図。

【図2】孔閉塞開始温度測定試験におけるセル温度とセル抵抗値との関係の一例を示す特性図。

【図3】本発明に係わる第1の非水電解質二次電池の一例を示す平面図。

【図4】図3の非水電解質二次電池の外装材を示す平面図。

【図5】図3のV-V線に沿う断面図。

【図6】図5のA部を示す拡大断面図。

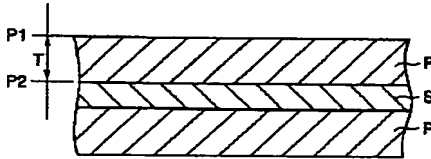
【図7】図5のB部を示す拡大断面図。

【図8】図3の二次電池における正極、セパレータ及び負極の境界付近を示す模式図。

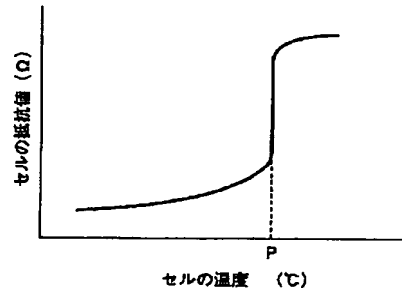
【符号の説明】

- 1…正極リード、
- 2…負極リード、
- 3…外装材、
- 5…電極群、
- 6…熱可塑性樹脂層、
- 7…金属層、
- 8…外部保護層、
- 9…セパレータ、
- 10…正極層、
- 11…正極集電体、
- 12…正極、
- 13…負極層、
- 14…負極集電体、
- 15…負極
- 16…接着部、
- 17…接着性を有する高分子。

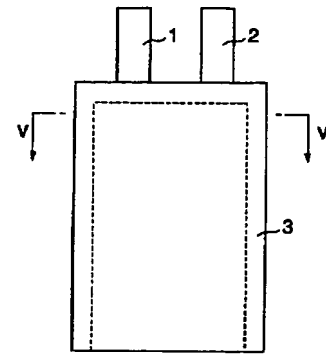
【図 1】



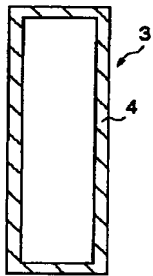
【図 2】



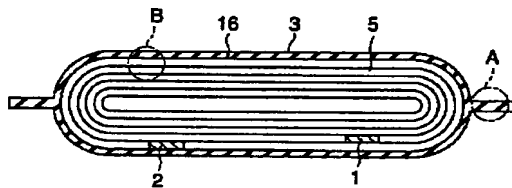
【図 3】



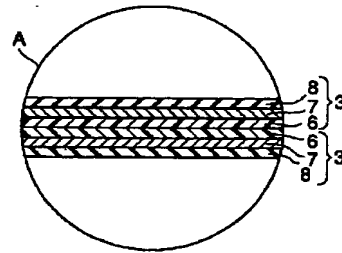
【図 4】



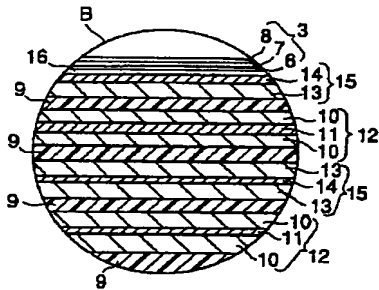
【図 5】



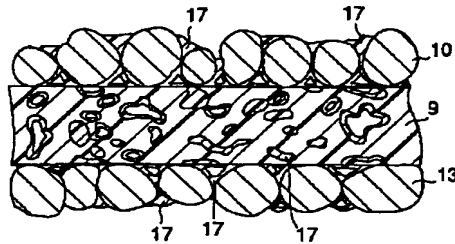
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 大崎 隆久  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内  
(72)発明者 神田 基  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝川崎事業所内

F ターム (参考) 5H011 AA13 BB03 CC02 CC06 CC10  
DD13 KK04  
5H021 AA06 CC15 EE04 EE10 EE11  
HH03 HH04 HH06  
5H029 AJ12 AK02 AL06 AM01 AM11  
BJ02 BJ04 BJ12 BJ14 BJ23  
DJ03 DJ04 DJ13 EJ12 HJ04  
HJ07